

13 Особенности диэлектрических свойств полидифениленфталата при повышенных температурах

© В.А. Белова, В.Ф. Бородзюля, Т.Ф. Иванова, В.М. Капралова, Н.Т. Сударь

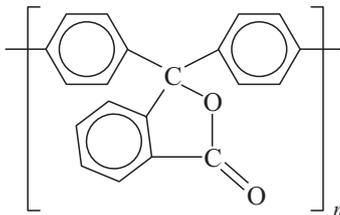
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sudar53@mail.ru

(Поступило в Редакцию 29 сентября 2014 г.)

Представлены результаты исследования диэлектрических свойств полидифениленфталата в диапазоне частот от 25 Hz до 1 MHz при температурах от 373 до 653 K. Установлено, что при $T < 423$ K на частотах ниже 100 kHz ϵ' и ϵ'' слабо зависят от частоты и температуры и равны соответственно ~ 2.8 и ~ 0.01 . При $T > 423$ K значение ϵ'' резко увеличивается с ростом температуры, достигая ~ 40 при $T = 653$ K. Предполагается, что возрастание ϵ'' обусловлено увеличением концентрации электронов, возникающих в полидифениленфталате вследствие термоэлектронной эмиссии. Высота потенциального барьера на границе алюминиевый катод–полидифениленфталат, контролирующего термоэлектронный ток, оценена в ~ 0.7 eV.

Введение

В последнее десятилетие повышенное внимание уделяется изучению физических свойств полимеров класса полиарилефталатов, в частности, полидифениленфталата (ПДФ). Структурная формула мономерного звена ПДФ имеет вид



Интерес к исследованиям полимеров этого класса обусловлен несколькими причинами. Главной из них, по-видимому, следует считать обнаружение в тонких пленках ПДФ эффекта электронного переключения, т.е. перехода полимера из диэлектрического в проводящее состояние при воздействии относительно слабых электрического, магнитного полей, или одноосного давления и обратного перехода при снятии внешнего воздействия. Высказываются различные предположения о причинах этого явления, но единой точки зрения на физический механизм электронного переключения в тонких пленках ПДФ еще не сложилось [1].

С точки зрения технического применения, ПДФ рассматривается как перспективный полимерный диэлектрик, пригодный для эксплуатации в экстремальных условиях. Действительно, он обладает хорошими пленкообразующими свойствами и характеризуется высокой термостойкостью. Температуры стеклования и разложения на воздухе ПДФ равны соответственно 693 и 713 K [2]. В энергетическом спектре молекул ПДФ ширина щели запрещенных энергий E_g составляет 4.2 eV, первый потенциал ионизации I равен 6.2 eV [3], поэтому свободные носители зарядов в этом полимере отсут-

ствуют. Наличие в мономерном звене ПДФ фталидной группы, обладающей значительным дипольным моментом ~ 5.6 D [4], позволяет классифицировать ПДФ как полярный диэлектрик.

Диэлектрические свойства этого полимера изучены недостаточно хорошо, что затрудняет решение многих практических задач. Имеются данные о влиянии температуры на диэлектрическую проницаемость ϵ' и тангенс диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ ПДФ при температурах от 180 до 310 K [5]. Авторы [5] на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ зарегистрировали пики с максимумами при температурах 190 и 260 K, причем высокотемпературному пику соответствовал пик и на зависимости $\epsilon'(T)$ (значение ϵ' возрастало с ~ 3 до 3.15 в максимуме). Пик при $T = 260$ K, как полагают, обусловлен увеличением концентрации свободных носителей заряда, причину возникновения низкотемпературного установить не удалось. Диэлектрические свойства ПДФ при повышенных температурах до сих пор не исследованы.

В настоящей работе была поставлена задача изучения влияния температуры и частоты на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери при температурах, близких к температуре стеклования ПДФ. На основании этих данных можно было бы судить об особенностях диэлектрических свойств ПДФ при повышенных температурах.

Методика эксперимента

Объектом исследования являлась пленка ПДФ, изготовленная из 5% раствора ПДФ в циклогексаноне поливом на плоскую стеклянную поверхность. Испарение растворителя происходило естественным путем при комнатной температуре. Для удаления остатков растворителя образцы пленки отжигались в течение 6 h при температуре 360 K. Толщина пленки измерялась оптиметром и составила 17.0 ± 0.5 μm .

С обеих сторон на поверхность пленки термическим напылением в вакууме наносились алюминиевые электроды диаметром 10 мм. Диэлектрические параметры образцов измерялись с помощью измерителя иммитанса E7–20. Амплитуда измерительного напряжения равнялась 1 В.

Измерения частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь проводились на воздухе в диапазоне температур от 373 до 653 К, поскольку при более высокой температуре образцы пленки быстро подвергались деструкции.

Результаты и их обсуждение

Частотные и температурные зависимости фактора диэлектрических потерь $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ представлены на рис. 1 и 2 соответственно. При $T < 423$ К на частотах $f < 100$ кГц величина $\epsilon'' \approx 0.01$ и слабо зависит от

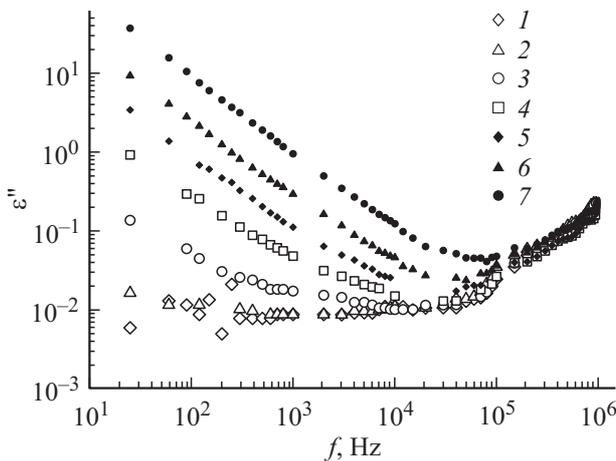


Рис. 1. Зависимости фактора диэлектрических потерь от частоты при температурах: 1 — 373, 2 — 423, 3 — 473, 4 — 523, 5 — 573, 6 — 613, 7 — 653 К.

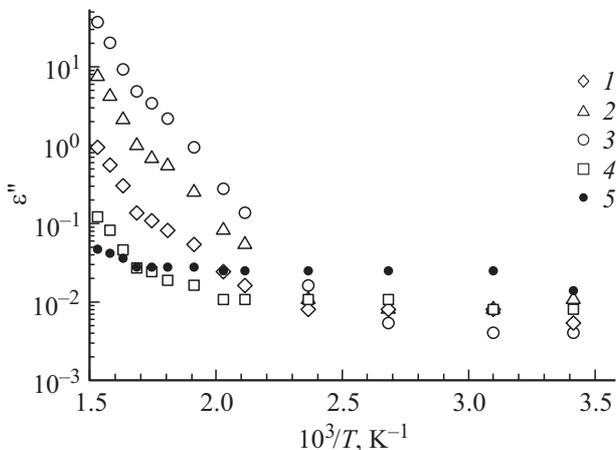


Рис. 2. Зависимости фактора диэлектрических потерь от температуры на частотах: 1 — 25, 2 — 120, 3 — 10³, 4 — 10⁴, 5 — 10⁵ Hz.

температуры и частоты. Однако при $T \geq 473$ К на этих частотах наблюдается резкое возрастание ϵ'' с ростом температуры, что свидетельствует об увеличении проводимости исследуемой пленки. Возрастание ϵ'' тем больше, чем меньше частота действующего напряжения. Форма зависимости $\epsilon''(1/T)$ в этом частотно-температурном интервале близка к экспоненциальной. На высоких частотах при $f > 100$ кГц температура практически перестает влиять на фактор диэлектрических потерь и наблюдается заметное возрастание ϵ'' с ростом частоты.

Отметим, что каких-либо характерных пиков, которые можно было бы связать с определенными типами молекулярной подвижности, на рассматриваемых зависимостях не наблюдается. Данное обстоятельство может быть связано с тем, что при температурах, существенно меньших, чем температура стеклования ПДФ, молекулярное движение заторможено, а при температурах, близких к температуре стеклования ПДФ, резко возрастает сквозная проводимость этого диэлектрика, что, как показано в [6], может привести к исчезновению максимума на зависимости $\epsilon''(f)$.

По нашему мнению, рост проводимости ПДФ и, как следствие этого, возрастание ϵ'' при повышенных температурах обусловлены увеличением концентрации свободных носителей заряда — электронов, появление которых является следствием термоэлектронной эмиссии. Отметим здесь, что авторы [7] указывают на возможность термоэлектронной эмиссии с уровней вблизи уровня Ферми на локальные состояния в щели запрещенных энергий ПДФ уже при температуре выше 200 К.

Проводимость диэлектриков на переменном напряжении является комплексной величиной. При наличии относительно высокой сквозной проводимости диэлектрика существует область частот, в которой вещественная компонента проводимости будет существенно превосходить мнимую. В работе [8] показано, что в этом случае справедливо соотношение

$$\sigma_0 \approx \omega \epsilon'' \epsilon_0, \quad (1)$$

где σ_0 — удельная проводимость среды на постоянном напряжении, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Чем больше значение σ_0 , тем в более широком диапазоне частот выполняется соотношение (1).

Зависимости $\omega \epsilon'' \epsilon_0$ от частоты, рассчитанные на основании данных рис. 1 и 2 при различных температурах, представлены на рис. 3. При температуре выше 473 К на них существуют области частот, в которых $\omega \epsilon'' \epsilon_0$ перестает зависеть от частоты. Значение $\omega \epsilon'' \epsilon_0$ на горизонтальных участках рассматриваемых кривых позволяет оценить величину σ_0 при различных температурах. Оказалось, что в координатах $\lg(\sigma_0/T^2) - 10^3/T$ зависимость $\sigma_0(T)$ близка к линейной (рис. 4). Поскольку плотность тока $j = \sigma F$, то линеаризация зависимости $\sigma_0(T)$ в указанных координатах дает основание считать, что

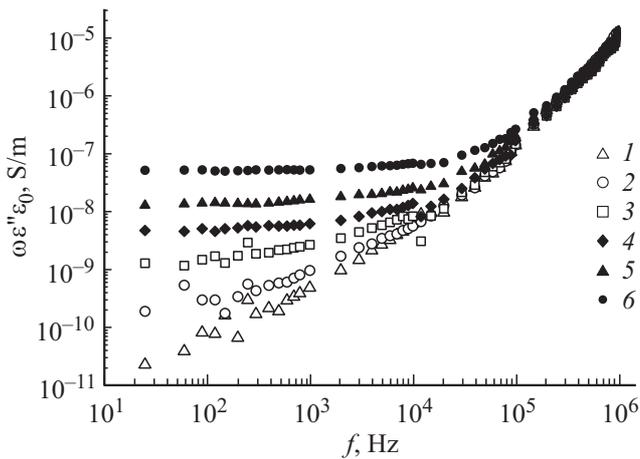


Рис. 3. Зависимости $\omega\varepsilon''\varepsilon_0$ от частоты при температурах: 1 — 423, 2 — 473, 3 — 523, 4 — 573, 5 — 613, 6 — 653 К.

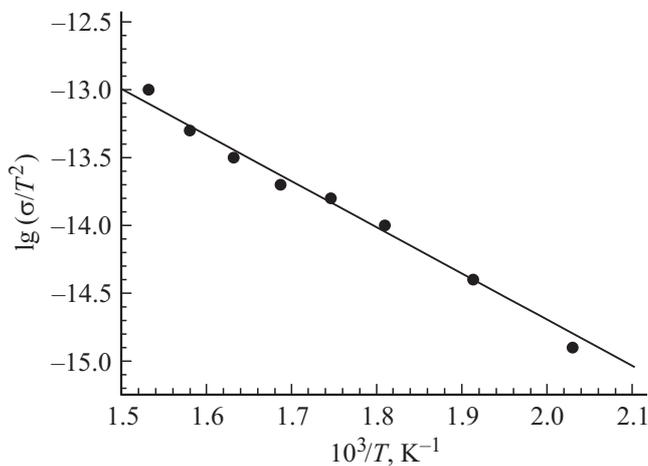


Рис. 4. Линеаризованная температурная зависимость удельной проводимости на постоянном напряжении.

в рассматриваемом температурном диапазоне проводимость ПДФ преимущественно определяется термоэлектронной эмиссией.

Оценим высоту потенциального барьера, определяющего плотность эмиссионного тока. Авторами [9] показано, что для описания тока эмиссии электронов из металла на локальные состояния в органическом диэлектрике можно воспользоваться уравнением Ричардсона–Шоттки в виде

$$j = CT^2 \exp\left[-\frac{e(\Delta - \sqrt{eF/4\pi\varepsilon'\varepsilon_0})}{k_B T}\right], \quad (2)$$

где C — постоянная Ричардсона, e — заряд электрона, Δ — высота потенциального барьера на границе катод–полимер, k_B — постоянная Больцмана, F — напряженность электрического поля. Для определенности примем, что ее величина соответствует амплитудному значению переменного поля и равна $\sim 6 \cdot 10^2$ В/см.

При такой напряженности поля шотткинское снижение высоты потенциального барьера пренебрежимо мало.

Значение Δ , определенное по наклону линеаризованной зависимости $\sigma_0(T)$ (см. рис. 4), составило ~ 0.7 eV. Высота потенциального барьера $\Delta = \varphi - I + E_g - E_{loc}$, где φ — работа выхода катода, E_{loc} — энергия локальных состояний, на которые инжектируются электроны. Для алюминиевого электрода ($\varphi = 4.1$ eV) получим $E_{loc} \approx 1.4$ eV. Эта энергия определяет положение локальных состояний в области запрещенных энергий (глубину состояния) и отсчитывается относительно уровня нижней свободной молекулярной орбитали (уровня LUMO). Отметим, что ранее в ПДФ методом термостимулированных токов [10] было установлено наличие трех групп локальных состояний с глубинами 0.5, 1.06 и 2.4 eV. Полученное нами значение E_{loc} близко к одному из них.

Концентрацию инжектированных электронов n оценим исходя из соотношения $n = \sigma_0(e\mu)^{-1}$, где μ — подвижность электронов, составляющая по данным [11] $(3.0-4.5) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при температурах 473–673 К. Тогда в данном температурном интервале концентрация электронов с ростом температуры должна возрастать с $4 \cdot 10^{13}$ до $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Этот результат свидетельствует о достаточно высокой концентрации локальных состояний в ПДФ, на которые могут инжектироваться электроны и по которым осуществляется их транспорт.

Рассмотрим результаты измерения диэлектрической проницаемости ПДФ. Зависимости $\varepsilon'(f)$ и $\varepsilon'(T)$ представлены на рис. 5 и 6. Видно, что в диапазоне частот от 200 Hz до 1 MHz при $T < 493$ К значение $\varepsilon' \approx 2.8$ и практически не зависит от температуры, но на частотах менее 200 Hz при более высоких температурах можно отметить тенденцию к увеличению диэлектрической проницаемости с ростом температуры, которая особенно заметно выражена на низких частотах. Так, например,

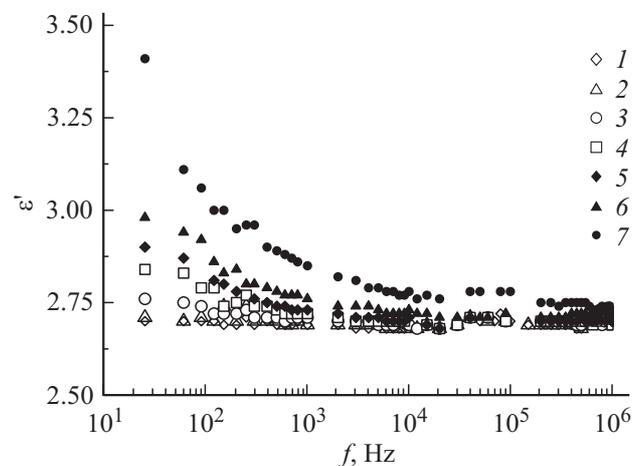


Рис. 5. Зависимости диэлектрической проницаемости от частоты при температурах: 1 — 373, 2 — 423, 3 — 473, 4 — 523, 5 — 573, 6 — 613, 7 — 653 К.

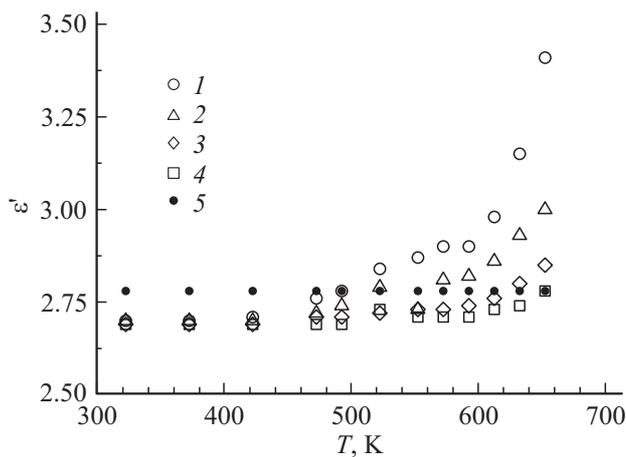


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры на частотах: 1 — 25, 2 — 120, 3 — 10^3 , 4 — 10^4 , 5 — 10^5 Hz.

на частоте 25 Hz при $T = 493$ K значение $\epsilon' \approx 2.8$, а при $T = 653$ K оно возрастает до 3.4. На частоте 120 Hz при тех же температурах ϵ' увеличивается значительно меньше с 2.8 до 3.0. При $f = 1000$ Hz возрастания ϵ' практически не наблюдается.

Мы полагаем, что возрастание диэлектрической проницаемости с ростом температуры на низких частотах обусловлено инжекцией электронов и накоплением объемного заряда в ПДФ. Известно, что емкость плоского конденсатора возрастает в 1.5 раза по сравнению с его геометрической емкостью при однородном заполнении инжектированным зарядом межэлектродного пространства [12]. В рассматриваемой ситуации максимальное возрастание емкости равно ~ 1.2 , что, по-видимому, связано с неполным заполнением электронами межэлектродного пространства. Действительно, инжектированные из катода электроны за половину периода воздействующего напряжения, т.е. до момента изменения полярности электрода, проникают в пленку на глубину $l \approx \mu F / \omega$ (данное соотношение получено без учета влияния объемного заряда). Воспользовавшись данными о подвижности электронов [11], получим, что в зависимости от температуры глубина проникновения электронов в ПДФ на частоте 25 Hz составит 2.8–4.4 μm , на частоте 120 Hz — 0.8–1.2 μm , а при $f = 1000$ Hz она не превысит 0.1 μm , т.е. электроны практически не проникают в пленку.

Заключение

Таким образом, показано, что ПДФ при температурах ниже 423 K на частотах до ~ 100 kHz характеризуется диэлектрической проницаемостью ~ 2.7 и низкими диэлектрическими потерями. Однако при более высоких температурах в этом полимере наблюдается интенсивная термоэлектронная эмиссия, что приводит к увеличению сквозной проводимости и, как следствие

этого, к возрастанию диэлектрических потерь. При нагреве полимера выше 523 K на частотах менее 1000 Hz они возрастают на несколько порядков величины до уровня, при котором использование ПДФ в качестве диэлектрического или изоляционного материала уже нецелесообразно.

Авторы выражают благодарность Р.М. Гадиеву за образцы ПДФ, предоставленные для исследований.

Список литературы

- [1] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 176. Вып. 12. С. 1250–1266.
- [2] Салазкин С.Н., Шапошникова В.В. // Нанотехнологии: наука и производство. 2009. Вып. 3. С. 4–25.
- [3] Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Бунаков А.А. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 1. С. 179–182.
- [4] Kukhta A., Kukhta I., Salazkin S. // Mater. Sci. (Medžiagotyra). 2011. Vol. 17. N 3. P. 266–270.
- [5] Zherebov A., Lachinov A., Kornilov V. // Synth. Met. 1997. N 84. P. 917–920.
- [6] Богатин А.С., Лисица И.В., Богатин С.А. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 18. С. 61–66.
- [7] Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 10. С. 1182–1186.
- [8] Бороздюля В.Ф., Мякин С.В., Сударь Н.Т., Шейко Н.Б., Родионов А.Г., Сычев М.М. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 8. С. 1536–1539.
- [9] Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Tak Y.H., Bässler H. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84. N 2. P. 848–856.
- [10] Накаряков А.С., Лачинов А.Н., Понамарев А.Ф., Цеплин Е.Е., Антипин В.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 12. С. 2397–2402.
- [11] Тамеев А.Р., Лачинов А.Н., Салихов Р.Б. // ЖФХ. 2005. Т. 79. Вып. 12. С. 1–4.
- [12] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1972. 416 с.